PCT Internationales Buro Internationales Buro UNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM

INTERNATIONALE ANN JUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSÄMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶:

B29C 59/00, C09K 3/18

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 96/04123

A1

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

15. Februar 1996 (15.02.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/02934

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. Juli 1995 (25.07.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 26 962.5

29. Juli 1994 (29.07.94)

DE

(71)(72) Anmelder und Erfinder: BARTHLOTT, Wilhelm [DE/DE]; Meckenheimer Allee 170, D-53115 Bonn (DE).

(74) Anwälte: WERNER, Hans-Karsten usw.; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, D-50667 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TI, TM, TT, UA, UG, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ, UG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: SELF-CLEANING SURFACES OF OBJECTS AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) Bezeichnung: SELBSTREINIGENDE OBERFLÄCHEN VON GEGENSTÄNDEN SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DERSELBEN

(57) Abstract

The self-cleaning surfaces of objects have an artificial surface structure consisting of elevations and depressions, where the distance between the elevations ranges from 5 to 200 μ m and the height of the elevations ranges from 5 to 100 μ m, at least the elevations are made of hydrophobic polymers or materials made durably hydrophobic, and the elevations cannot be taken off by water or by water with detergents.

(57) Zusammenfassung

Die selbstreinigenden Oberflächen von Gegenständen weisen eine künstliche Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen auf, wobei der Abstand zwischen den Erhebungen im Bereich von 5 bis 200 μ m und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 5 bis 100 μ m liegen und mindestens die Erhebungen aus hydrophoben Polymeren oder haltbar hydrophobierten Materialien bestehen und die Erhebungen nicht durch Wasser oder durch Wasser mit Detergenzien ablösbar sind.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Osterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malswi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	frland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumanien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	K2	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	u	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lenka	170	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ.	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

<u>Selbstreinigende Oberflächen von Gegenständen sowie</u> <u>Verfahren zur Herstellung derselben</u>

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind selbstreinigende Oberflächen von Gegenständen und Verfahren zur Herstellung derselben, wobei die Selbstreinigung vorzugsweise dadurch erfolgt, daß die Oberflächen von Zeit zu Zeit Regen oder bewegtem Wasser ausgesetzt sind.

Die Reinigung der Oberflächen von Gegenständen hat erhebliche technische und wirtschaftliche Bedeutung, und zwar teilweise aus optischen und ästhetischen Gründen und teilweise aus technischen Gründen, insbesondere wenn es sich um lichtdurchlässige Oberflächen handelt, die zur Erhaltung ihrer Funktion von Zeit zu Zeit gereinigt werden müssen.

Es hat nicht an Versuchen gemangelt, technische Oberflächen zu schaffen, die schmutzabweisend und/oder selbstreinigend sind durch Regen oder bewegtes Wasser. Der Erfolg dieser Bemühungen ist aber relativ gering geblieben, da die Eigenschaften dieser Oberflächen nur relativ kurze Zeit erhalten bleiben. So haben die Hersteller von Polymerfolien oder Polymerplatten versucht, dieses Problem zu lösen, indem sie möglichst glatte Oberflächen erzeugen und diese Oberflächen entweder extrem hydrophob oder extrem hydrophil gemacht haben. Beispiele hierfür sind Oberflächen aus dem extrem hydrophoben Teflon oder die extrem hydrophilen "No-drop-Beschichtungen", auf denen Wasser und Schmutz tropfenfrei ablaufen kann.

Die CH-PS-26 82 58 beschreibt wasserabstoßende Oberflächen, die mit Wasser einen Kontaktwinkel über 120° aufweisen. Sie werden Gewonnen durch Aufbringen von Pulvern wie Kaolin, Talkum, Ton oder Silikagel auf einer Unterlage, wobei das Pulver zuvor hydrophobiert wird durch organische Siliciumverbindungen. Die Aufbringung erfolgt zusammen mit härtbaren Harzen oder aus Lösungen mit organischen Lösungsmitteln. Dauerhaft hydrophobe Oberflächen sind so nicht herstellbar. Es finden sich auch keine Hinweise auf die Korngrößen oder Korngrößenverteilung der Pulver. Die Eigenschaften der so erhaltenen Oberflächen werden mit denen der Blätter der Kapuzinerkresse verglichen. Bei diesem Vergleich ist zu beachten, daß es dabei weder bekannt war noch technisch analysierbar war, worauf die Eigenschaften der Blattoberfläche von Kapuzinerkresse beruhen. Jetzt durchgeführte Untersuchungen haben ergeben, daß die Kapuzinerkresse eine extrem feine Ultrastruktur aufweist mit Strukturelementen kleiner als 2 μ m. Derartige Oberflächenstrukturen sind künstlich kaum herstellbar und darüber hinaus mechanisch extrem empfindlich. Die Kapuzinerkresse ist somit ein denkbar ungeeignetes Modell. Derartige Strukturen sind deshalb auch nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die DE-PS-10 23 217 beschreibt eine Form zum Herstellen von Formkörpern mit rauher Oberfläche. Die Form soll zur Herstellung von Formteilen aus Kautschuk oder Kunststoff mit rauher Oberfläche dienen. Dazu werden die Wandungen der Form überzogen mit grobem Korundpulver und einem Einbrennlack. Die Formen erzeugen Produkte mit gelegentlichen Vertiefungen und daher verbesserten Hafteigenschaften. Es wird sogar die übliche Vulkanisationshaut vermieden. Die so erhaltenen Oberflächen sind beispielsweise gut beschriftbar. Die Produkte sind somit sicherlich nicht mit bewegtem Wasser selbstreinigend.

Die JP-A-3-174279 (Abstract) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von matten, dekorativen Oberflächen auf Bögen oder Folien. Sie werden hergestellt durch Lacke, die mittels ionisierender Strahlen angehärtet und in welche in nicht spezifizierter

Weise nicht näher spezifizierte Muster aufgeprägt werden. Sie werden dann durch weitere Bestrahlung völlig ausgehärtet.

Langjährige Untersuchungen des Anmelders haben ergeben, daß Oberflächen gewisser Pflanzen in der Lage sind, sich durch Regen oder bewegtes Wasser zu reinigen und daß auf derartigen Oberflächen auch keine festen Schmutzpartikel nachhaltig abgelagert werden können. Diese schmutzabweisenden Eigenschaften sind lange Zeit zurückgeführt worden auf verschiedenartige Wachsschichten auf der pflanzlichen Oberfläche. Genauere Untersuchungen haben aber inzwischen ergeben, daß die Fähigkeit zur Selbstreinigung der pflanzlichen Oberflächen weniger von der Art des Wachses als von der Oberflächenstruktur dieser Wachse abhängt. Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß die Fähigkeit zur Selbstreinigung in vielen Fällen zerstört werden kann durch den Einsatz von Detergenzien im Wasser, da dies zur Veränderung der Wachspartikel führt.

Die weiteren eingehenden Untersuchungen des Anmelders haben jetzt zu dem überraschenden Ergebnis geführt, daß es technisch möglich ist, die Oberflächen von Gegenständen künstlich selbstreinigend zu machen, indem man sie künstlich mit einer Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen versieht, wobei darauf zu achten ist, daß der Abstand zwischen den Erhebungen der Oberflächenstruktur im Bereich von 5 bis 200 μ m, vorzugsweise 10 bis 100 μ m und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 5 bis 100 μ m, vorzugsweise 10 bis 50 μ m liegen, und wobei darauf zu achten ist, daß diese Erhebungen aus hydrophoben Polymeren oder haltbar hydrophobierten Materialien bestehen und darauf geachtet wird, daß die Erhebungen nicht durch Wasser oder durch Wasser mit Detergenzien ablösbar sind.

Derartige selbstreinigende Oberflächen lassen sich herstellen entweder dadurch, daß die Oberflächenstrukturen bereits bei der Herstellung aus hydrophoben Polymeren geschaffen werden oder erst nachträglich geschaffen werden, und zwar entweder durch nachträgliches Prägen oder Ätzen oder durch Aufkleben eines

Pulvers aus den hydrophoben Polymeren. Schließlich ist es möglich, derartige selbstreinigende Oberflächen von Gegenständen zu schaffen durch nachträgliches haltbares Hydrophobieren von zuvor hergestellten Oberflächen mit den gewünschten Strukturen. Eine Möglichkeit zum nachträglichen haltbaren Hydrophobieren ist die nachträgliche Silanisierung von zuvor hergestellten Oberflächen mit den gewünschen Strukturen. Eine Silanisierung kann auf allen Materialien erfolgen, die von Natur aus hydrophil sind, aber in der Lage sind, mit den reaktiven Gruppen der Silane zu reagieren, so daß letztendlich die Oberfläche aus den hydrophoben Resten der Silane besteht.

Technisch besonders bedeutungsvoll sind selbstreinigende Oberflächen von Gegenständen, die lichtdurchlässig sind und die aus optischen, ästhetischen oder technischen Gründen diese Lichtdurchlässigkeit für lange Zeit behalten sollen. Insbesondere handelt es sich dabei um lichtdurchlässige Verglasungen von Gebäuden, Fahrzeugen, Sonnenkollektoren etc.. Von wirtschaftlicher und technischer Bedeutung ist aber auch die Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen bei Hausfassaden, Dächern, Denkmälern und Zelten sowie bei Innenbeschichtungen von Silos, Tanks oder Rohrleitungen, die entweder wässrige Lösungen enthalten oder leicht durch bewegtes Wasser rückstandsfrei gereinigt werden können. Von Interesse sind auch die Außenbeschichtungen von Fahrzeugen wie Autos, Zügen oder Flugzeugen. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß diese Oberflächen dann bei der Reinigung mit bewegtem Wasser keinen starken mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt werden dürfen, da dies zu einem Einebnen oder Polieren der Oberflächenstrukturen führt, so daß diese glänzend werden, aber ihre Fähigkeit zur Selbstreinigung verlieren.

Um die gewünschten Oberflächenstrukturen bereits bei der Herstellung aus hydrophoben Polymeren zu schaffen, können die Gegenstände von vornherein in Formen hergestellt werden, die das Negativ der gewünschten Oberflächenstruktur aufweisen. Weiterhin ist es möglich, die hydrophoben Polymeren in Form von Lösungen und/oder Dispersionen aufzutragen, die beim Antrocknen

und Abbinden zu den gewünschten Oberflächenstrukturen führen. Derartige Strukturen entstehen beispielsweise aus selbstorganisierenden Polymeren oder unter Bedingungen, wie sie von der Herstellung von Mattlackoberflächen prinzipiell bekannt sind.

Sofern es nicht möglich oder nicht erwünscht ist, die gewünschten Oberflächenstrukturen von vornherein zu schaffen, kann dies auch nachträglich geschehen, und zwar beispielsweise durch nachträgliches Prägen oder Ätzen. Das Prägen kann beispielsweise durch geheizte oder heizbare Prägestempel erfolgen. Das Ätzen kann erfolgen mit den bekannten Mitteln der chemischen Ätzung oder durch physikalische Methoden wie der Ionenätzung mit Sauerstoff oder anderen Bestrahlungen, die zu einer Aufrauhung der Oberfläche und einer damit erfindungsgemäß brauchbaren Oberflächenstruktur führen.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß es auch möglich ist, die gewünschte Oberflächenstruktur zu erhalten durch Aufkleben eines Pulvers aus den hydrophoben Polymeren. Pulver von hydrophoben Polymeren mit der gewünschten Korngröße sind erhältlich. Optimale Ergebnisse werden aber nur erzielt, wenn man Pulver einsetzt mit relativ enger Korngrößenverteilung.

Es war nicht vorherzusehen, daß die erfindungsgemäßen Oberflächenstrukturen mit Erhebungen und Vertiefungen bestehend aus hydrophoben Polymeren oder entsprechend nachträglich haltbar hydrophobierte Oberflächenstrukturen in der Lage sind, durch Regen oder bewegtes Wasser rückstandslos gereinigt zu werden. Insbesondere war zu befürchten, daß feste Partikel, die kleiner sind als die Abstände zwischen den Erhebungen, zu einer Belegung der Zwischenräume führen würden und damit die gewünschten selbstreinigenden Eigenschaften vermindert würden. Hier hat sich erwiesen, daß der Selbstreinigungseffekt auch bei Verschmutzung mit so extrem feinen Partikeln, die sich zwischen die Zwischenräume der Oberflächenskulpturen einlagern, perfekt funktioniert: auftreffende Wassertropfen (z.B. Regen) werden im Moment des Auftreffens durch ihre kinetische Energie kurzfristig zwischen

die Mikroskulpturen gepresst, und dort festsitzender Schmutz wird herausgerissen und folgend mit dem abrollenden Tropfen abgewaschen.

daß die erfindungsgemäßen sich gezeigt, Weiterhin hat selbstreinigenden Oberflächen durchaus auch mit Wasser mit Detergenzien in Berührung kommen dürfen. Die selbstreinigende Eigenschaft der Oberflächen geht dabei zunächst verloren, wird aber wiedergewonnen, sobald die Detergenzien durch anschließendes Beregnen oder Spülen mit reinem Wasser wieder entfernt sind. Im Gegensatz zu den selbstreinigenden pflanzlichen Oberflächen können somit die Detergenzien keinen nachhaltigen Schaden anrichten. Die selbstreinigende Eigenschaft der Oberflächen kann somit nur durch mechanische Zerstörung der Oberflächenstrukturen zerstört werden. Erfindungsgemäß ist es aber auch dann möglich, die selbstreinigende Wirkung zumindest in gewissem Umfang wieder herzustellen, indem ein geeignetes Pulver aus hydrophoben Polymeren aufgeklebt wird. Die Wasserabstoßung beruht offensichtlich darauf, daß Wassertropfen nur auf den Spitzen der Erhebungen aufliegen und so nur eine äußerst geringe Kontaktfläche mit der Oberfläche besitzen. Zwischen den Wassertropfen und der Oberfläche der Vertiefungen ist jedoch relativ viel Luft eingeschlossen, so daß die Grenzfläche silbrig glänzend erscheint. Da Luft für Wasser ein sehr hydrophober Stoff ist, nimmt der Tropfen die geringstmögliche Oberfläche ein, d.h. er kugelt sich ab und rollt so bei geringster Erschütterung von der Oberfläche ab. In ähnlicher Weise wird auch die Adhäsion von festen Partikeln an der Oberfläche verringert. Unabhängig von ihrer chemischen Natur zeigen sie eine mehr oder weniger große Affinität zu Wassertropfen, so daß sie mit abrollenden Tropfen von der Oberfläche entfernt werden.

Optimale Ergebnisse werden dann erzielt, wenn die Erhebungen der Oberflächenstrukturen dicht genug beisammenstehen, um eine Berührung der zwischen den Erhebungen liegenden Vertiefungen oder Absenkungen durch Wassertropfen zu vermeiden. Liegen die Erhebungen der Oberflächenstrukturen zu eng beieinander oder

sind die Vertiefungen nicht tief genug, wirken sie wieder wie eine geschlossene Oberfläche und können dadurch besser benetzt werden. Es sollte daher angestrebt werden, daß mit zunehmendem Abstand der Erhebungen auch die Höhe der Erhebungen vom Untergrund zunehmen sollte. Die bisherigen Messungen haben ergeben, daß innerhalb der beanspruchten Grenzen für den Abstand und die Höhe der Erhebungen gute Ergebnisse erzielt werden. Optimale Ergebnisse liefern Oberflächen mit Erhebungen, die 10 bis 50 $\mu \rm m$ aufweisen und bei denen der Abstand zwischen den Erhebungen 10 bis 100 $\mu \rm m$ beträgt. Derartige Oberflächenstrukturen lassen sich jedenfalls überall dort verwenden, wo eine Selbstreinigung durch bewegtes Wasser wie Regen ohne Detergenzien erwünscht ist.

In den nachfolgenden Beispielen sind bevorzugte Ausführungsformen im Labormaßstab beschrieben. Im großtechnischen Maßstab können aber prinzipiell ähnliche Methoden zur Anwendung kommen auch solche die schon für andere Zwecke und mit anderen Dimensionen zur Veränderung und Gestaltung von Oberflächen zur Anwendung gekommen sind, ohne daß dabei die erfindungsgemäßen Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften entstanden sind.

Beispiel 1

Eine glatte Oberfläche aus Kunststoff wie Resopal oder Polyethylen wird gleichmäßig dünn mit einem Klebstoff wie UHU PLUS® bestrichen und anschließend mit einem Teflonpulver wie Hostaflon® TF 9205 (mittlere Teilchengröße 7 μ m) beschichtet. Nach dem Aushärten entsteht eine Oberfläche, von der abgelagerte Partikel wie Ruß und Farbpulver mit Wasser abgespült werden können.

Beispiel 2

Ein glattes hydrophobes Material wie PTFE wird erhitzt bis es plastisch verformbar ist. Es wird jetzt ein Highmeshsieb aus dem Offsetdruck auf die Oberfläche gedrückt und wieder entfernt. Nach dem Abkühlen ist eine Oberfläche entstanden mit regelmäßig angeordneten Erhebungen und Vertiefungen vergleichbarer Höhe. Durch Verwendung verschiedener Siebe unterschiedlicher Maschenweite und Dicke des Siebes können die Dimensionen verändert und optimal eingestellt werden. Die Eigenschaften der so erhaltenen Oberflächen sind dann optimal, wenn die Erhebungen abgerundete Spitzen aufweisen. Diese Oberflächenstrukturen sind selbstverständlich auch durch beheizte Prägestücke oder Walzen herstellbar. Entsprechende Folien können auf einen anderen glatten Untergrund aufgeklebt werden.

Patentansprüche

- 1. Selbstreinigende Oberflächen von Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine künstliche Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen aufweisen, wobei der Abstand zwischen den Erhebungen im Bereich von 5 bis 200 μ m und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 5 bis 100 μ m liegen und mindestens die Erhebungen aus hydrophoben Polymeren oder haltbar hydrophobierten Materialien bestehen und die Erhebungen nicht durch Wasser oder durch Wasser mit Detergenzien ablösbar sind.
- Selbstreinigende Oberflächen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenstände lichtdurchlässig sind.
- 3. Selbstreinigende Oberflächen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen der Gegenstände von Zeit zu Zeit Regen oder bewegtem Wasser ausgesetzt sind.
- 4. Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß entweder die Oberflächenstrukturen bereits bei der Herstellung aus hydrophoben Polymeren geschaffen oder nachträglich geschaffen werden, und zwar entweder durch nachträgliches Prägen oder Ätzen oder durch Aufkleben eines Pulvers aus den hydrophoben Polymeren oder durch nachträgliches haltbares Hydrophobieren zuvor hergestellter Oberflächen mit den gewünschten Strukturen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (dassification system followed by distification symbols) IPC 6 B29C CO9K Decumentation marched other than minimum documentation to the criteria that such documents are included in the foldes searched Electronic data base consided daring the international search (name of data base and, where practical, search terms used) Electronic data base consided daring the international search (name of data base and, where practical, search terms used) Electronic data base consided daring the international search (name of data base and, where practical, search terms used) Electronic data base considered daring the international search (name of data base and, where practical, search terms used) Electronic data base considered daring the international search (name of data base and, where practical, search terms used) Electronic data base considered daring the international search (name of data base and, where practical, search terms used) Electronic data base considered daring the international search (name of data base and, where practical, search terms used) Electronic data base considered daring the international search (name of data base and, where practical, search terms used) Electronic data base considered daring the international search (name of data base and, where practical, search terms used) Electronic data base considered and the international search (name of data base and, where practical, search terms used and name of data base and, where practical, search terms used and name of data data data data data data data dat		.		PCT/EP_05/02934
### PEIDS SEARCHED **Mulmound documentation searched (destification system followed by destification symbols) **Documentation searched other flam minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched **Documentation searched other flam minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched **C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT** **Category*** Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages** **X **US,A,3 354 022 (DETTRE ET AL.) 21 November** 1-4 **Section Ch, Week 8739 **Dervent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 87-274411 \$	A. CLAS	B29C59/00 C09K3/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the crient that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Custon of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages X	According	to International Patent Classification (IPC) or to both national classification	assification and IPC	
Documentation searched other than maximum documentation to the criteri that such documents are included in the fittide searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) Electronic data base consulted during the electronic relation, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. 1-4 U.S.A., 3 354 022 (DETTRE ET AL.) 21 November 1-4 Sec Column 14, line 22 - line 37; claims 1,2,6; example 9 X DATABASE WPI Section Ch, Week 8739 Dervent Publications Ltd., London, GB; Class AB2, AN 87-274411 & JP,A,62 191 447 (STANLEY ELEC KK), 21 August 1987 see abstract A WO,A,89 00592 (BRUNSWICK CORP) 26 January 1-4 U.S.Patent femily members are listed in annex. X Patent femily members are listed in annex. Y. Special categories of dated documents: A document defining the general state of the art which is not considered with the application of which is each to establish the publication of or annex of the same states of the international filing date but laiser than the principle or theory underlying the international states of the same patent family 2 Section Countered relevance than the international states the considered point of the international states the considered point of the same patent family 2 Section to establish the publication of the international states the considered point of the interna	B. FIELD	OS SEARCHED		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Case pory* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages W. U.S., A., 3 354 022 (DETTRE ET AL.) 21 November 1967 See Column 14, 1 ine 22 - line 37; claims 1,2,5; example 9 X. DATABASE WPI Section Ch, Week 8739 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 87-274411 & JP.A,62 191 447 (STANLEY ELEC KK), 21 August 1987 See abstract A. WO, A, 89 00592 (BRUNSWICK CORP) 26 January 1989 See Claim 1 ———————————————————————————————————	IPC 6	B29C C09K		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Cluston of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Ricevant to claim No. X US,A,3 354 022 (DETTRE ET AL.) 21 November 1967 See column 14, line 22 - line 37; claims 1,2,6; example 9 X DATABASE WPI Section Ch, Week 8739 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 87-274411 & JP,A,62 191 447 (STANLEY ELEC KK) , 21 August 1987 See abstract A WO,A,89 00592 (BRUNSWICK CORP) 26 January 1989 See claim 1 Further documents are listed in the continuation of box C. * Special categories of cited documents:	Document	ation searched other than minimum documentation to the extent the	hat such documents are in	cluded in the fields searched
Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. X US,A,3 354 022 (DETTRE ET AL.) 21 November 1967 1967 1967 1967 1967 1967 1967 1967	Electronic	data base consulted during the international search (name of data	base and, where practical	, search terms used)
X US, A, 3 354 022 (DETTRE ET AL.) 21 November 1-4 1967 see column 14, line 22 - line 37; claims 1, 2, 6; example 9 X DATABASE WPI Section Ch, Week 8739 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 87-274411 å JP, A, 62 191 447 (STANLEY ELEC KK), 21 August 1987 see abstract A WO, A, 89 00592 (BRUNSWICK CORP) 26 January 1-4 1989 see claim 1 Further documents are listed in the commutation of box C. * Special categories of cited documents: A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance: E' earlier document out published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but of considered to involve an inventive stop when the document is taken alone which is cited to enablish the published not after the international filing date or other means 1-4 Patent family members are listed in annex. T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application of which is cited to enablish the published nor after the international filing date or priority date and not in conflict with the application of which is cited to enablish the published nor after the international filing date or priority date and not in conflict with the application of which is cited to enablish the published prior date of another considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other tend document is combined with one or more other tend document is combined with one or more other tend document is combined with one or more other tend document is combined with one or more other tend document is combined with one or more other tend document is combined with one or more other tend document is combined with one or more other tend document is combined with one or more other tend document is combined with one or more other tend document is combined with one or more other tend document is combined with one or more other tend document is co	C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
See column 14, line 22 - line 37; claims 1,2,6; example 9	Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	ne relevant passages	Relevant to claim No.
DATABASE WPI Section Ch, Week 8739 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 87-274411 & JP,A,62 191 447 (STANLEY ELEC KK) , 21 August 1987 see abstract A WO,A,89 00592 (BRUNSWICK CORP) 26 January 1-4 Patent family members are listed in annex.	x	1967		1-4
Section Ch, Week 8739 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 87-274411 & JP,A,62 191 447 (STANLEY ELEC KK), 21 August 1987 see abstract A WO,A,89 00592 (BRUNSWICK CORP) 26 January 1-4 1989 see claim 1 Further documents are listed in the combination of box C. *Special categories of cited documents: A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance E eastire documents which may throw doubts on priority dating() or citation or other special reason (as specified) O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means P' document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed. Date of the actual completion of the international filling date but later than the priority date claimed. Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search Date of mailing of the international search Date of mailing of the international search part of mailing of the international search report 21.11.1995	-	see column 14, line 22 - line 3 1,2,6; example 9	3/; claims	
Section Ch, Week 8739 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 87-274411 & JP,A,62 191 447 (STANLEY ELEC KK), 21 August 1987 see abstract A W0,A,89 00592 (BRUNSWICK CORP) 26 January 1-4 1989 see claim 1 Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 21.11.1995	х	DATABASE WPI		1-4
Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document republished prior to the international filing date but later than the priority date claimed intention after the international filing date or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document repring to an oral disclosure, use, exhibition or later than the priority date claimed intention after the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search Date of the actual completion of the international search Date of the actual completion of the international search	÷	Derwent Publications Ltd., Lond Class A82, AN 87-274411 & JP,A,62 191 447 (STANLEY ELE August 1987 see abstract	EC KK) , 21	
*Special categories of cited documents: 'A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. 'E' earlier document but published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention filing date. 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 'A" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. '&' document member of the same patent family Date of mailing of the international search report 21.11.1995	A	1989	26 January	1-4
'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance: 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 'A' document defining the general state of the art which is not considered to understand the principle or theory underlying the invention 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. '&' document member of the same patent family Date of mailing of the international search report 21.11.1995	☐ Fu	urther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family	members are listed in annex.
Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 21.11.1995	'A' docucons 'E' earliefilm, 'L' docucons 'C' docucons 'O' docucons	ement defining the general state of the art which is not sidered to be of particular relevance or document but published on or after the international g date enter the definition of the publication date of another the establish the publication date of another tion or other special reason (as specified) unent referring to an oral disclosure, use, exhibition or er means the published prior to the international filing date but	or priority date of cited to understal invention 'X' document of particular cannot be considired involve an invention 'Y' document of particular cannot be considered document is conments, such considered in the art.	and not in conflict with the application but and the principle or theory underlying the sicular relevance; the claimed invention leved novel or cannot be considered to tive step when the document is taken alone licular relevance; the claimed invention leved to involve an inventive step when the abined with one or more other such docubination being obvious to a person skilled
	Date of the	he actual completion of the international search	1	

Authorized officer

Attalla, G

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

lationmetion on patent family members

Int onal Application No
POTES P 95/02934

Ratent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-3354022	21-11-67	NONE		
WO-A-8900592	26-01-89	US-A- AU-B- CA-A- DE-D- DE-T- EP-A- JP-T-	4855162 1294288 1292647 3888686 3888686 0368846 3501131	08-08-89 13-02-89 03-12-91 28-04-94 13-10-94 23-05-90 14-03-91

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int onales Aktenzeichen
PCT/EP_05/02934

A. KLAS!	B29C59/00 C09K3/18		
Nest des la	sternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Ki	assifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb	ole)	
IPK 6			
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	owert diese unter die recherchierten Gebiete	: fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultrerte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evil. verwendete	Suchbe g riffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
х	US,A,3 354 022 (DETTRE ET AL.) 21	.November	1-4
<u>.</u>	siehe Spalte 14, Zeile 22 - Zeile Ansprüche 1,2,6; Beispiel 9	37;	
x	DATABASE WPI Section Ch, Week 8739		1-4
	Derwent Publications Ltd., London Class A82, AN 87-274411 & JP,A,62 191 447 (STANLEY ELEC 21.August 1987 siehe Zusammenfassung		
^	WO,A,89 00592 (BRUNSWICK CORP) 26 1989 siehe Anspruch 1	.Januar	1-4
	Stelle Alispidell 1		
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu sehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
Besondere 'A' Veröff aber i 'E' älteres Anme	E Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : fentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, sicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist	T Spätere Veröffentlichung, die nach der oder dem Prionitätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern in Erfindung zugrundeliegenden Prinzipt Theone angegeben ist "X" Veröffentlichung von besondere Bede	nt worden ist und mit der uur zumVerständnis des der i oder der ihr zugrundeliegenden utung: die beanspruchte Erfindung
scheir	fentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffendichungsdatum einer en im Recherchenbericht genamnten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	kann allein aufgrund dieser Veröffend erfindenscher Tätigkeit beruhend betr 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bede kann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung m	achtet werden :unung; die beanspruchte Erfindung keit beruhend betrachtet
O' Veröfi	fentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Veröffentlichungen dieser Kategorie is diese Verbindung für einen Fachmans '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselb	n verbinding getracht wird und naheliegend ist sen Patentfamilie ist
	Abschlusses der internationalen Recherche 0. November 1995	Absendedatum der internationalen Re	cherchenbenchus
	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bedsensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Attalla, G	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlientungen, die zur selben Patentlamilie gehören

Inte onales Aktenzeichen
PERSEP 95/02934

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A-3354022	21-11-67	KEINE		
W0-A-8900592	26-01-89	US-A- AU-B- CA-A- DE-D- DE-T- EP-A- JP-T-	4855162 1294288 1292647 3888686 3888686 0368846 3501131	08-08-89 13-02-89 03-12-91 28-04-94 13-10-94 23-05-90 14-03-91

Formblett PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)